



# PERSPECTIVES DE MAITRISE DES PROCESSUS DE NITRIFICATION ET DE DENITRIFICATION DANS LES BOUES ACTIVEES A L'AIDE DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION

Alain Heduit, Luc-André Leclerc, Lionel Sintes, Daniel R. Thévenot

## ► To cite this version:

Alain Heduit, Luc-André Leclerc, Lionel Sintes, Daniel R. Thévenot. PERSPECTIVES DE MAITRISE DES PROCESSUS DE NITRIFICATION ET DE DENITRIFICATION DANS LES BOUES ACTIVEES A L'AIDE DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION. Water Science and Technology: Water Supply, 1988, 6, pp.275-285. hal-01179682

**HAL Id: hal-01179682**

**<https://hal.science/hal-01179682>**

Submitted on 23 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## PERSPECTIVES DE MAITRISE DES PROCESSUS DE NITRIFICATION ET DE DENITRIFICATION DANS LES BOUES ACTIVEES A L'AIDE DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION

Alain Heduit, \* Luc-André Leclerc, \* Lionel Sintes\* and Daniel R. Thevenot†

*\*Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et des Forêts  
(CEMAGREF) — Unité Qualité des Eaux Pêche et Pisciculture, 14, avenue de Saint-Mandé,  
F-75012 Paris, France*

*†Université Paris-Val de Marne (U.P.V.M), U.F.R. de Sciences et de Technologie, Laboratoire  
de Bioélectrochimie et Analyse du Milieu, Avenue du Général de Gaulle, F-94010  
Creteil Cedex, France*

### Mots-clé :

Boues activées, potentiel d'oxydo-réduction, nitrification, dénitrification, pilote.

### Keywords :

Activated sludge, redox potential, nitrification, denitrification, pilot plant.

### Résumé

Cette étude a été conduite sur deux pilotes de stations d'épuration à boues activées en aération prolongée soumis à des séquences différentes d'aération. Plusieurs réglages d'alimentation et de capacité d'oxygénation ont été testés. Les potentiels d'électrode de platine immergées dans les bassins d'aération ont été enregistrés en continu. Des corrélations ont été établies entre la qualité de l'eau épurée et le potentiel d'électrode en fin de période d'aération : la concentration en azote ammoniacal décroît lorsque ce potentiel augmente alors que, simultanément, la concentration en nitrates augmente. L'intersection de ces courbes se situe à + 375 mV/EHN ou  $rH = 28$ . Le potentiel d'électrode atteint après un temps d'aération suffisant caractérise un état d'oxydo-réduction de la boue en relation avec son efficacité épuratrice vis-à-vis de l'azote.

### Abstract

Experiments have been conducted on 2 pilot plants for activated sludge water treatment in extended aeration differing mainly by aeration sequence. Different wastewater supply and oxygenation capacity programs have been tested. Platinum electrode potentials have been recorded in aeration tanks. Purified water quality has been correlated with electrode potential as observed at the end of the aeration steps. Ammonium level decreased when this electrode potential increased while nitrate concentration simultaneously raised. Both curves intercepted at + 375 mV/NHE or  $rH = 28$ . Electrode potential at the end of aeration periods proved to be a good way to monitor biological culture redox state and was directly related to the nitrogen epuration efficiency.

### INTRODUCTION :

L'intérêt des mesures de potentiel d'électrode à courant nul dans les boues activées est un sujet de controverse ancien. Mesures globales et difficilement interprétables, elles ont été supplantées, pour le suivi et le contrôle du traitement, par les mesures d'oxygène dissous dès qu'on a disposé de capteurs oxymétriques fiables. La mise en oeuvre récente de filières d'épuration faisant appel à des phases successives d'anaérobiose et d'aérobiose a suscité un intérêt nouveau pour le potentiel d'oxydo-réduction qui est apparu comme un paramètre de contrôle pouvant être commun à l'ensemble des étapes du traitement.

Des recherches visant à réhabiliter les mesures de potentiel à courant nul ont alors été entreprises, notamment au Japon (FUJIMOTO et coll., 1981 ; TANAKA et coll., 1982 ; FUJII et coll., 1982 ; FUJII, 1983) et au Canada (KOCH et OLDHAM, 1985).



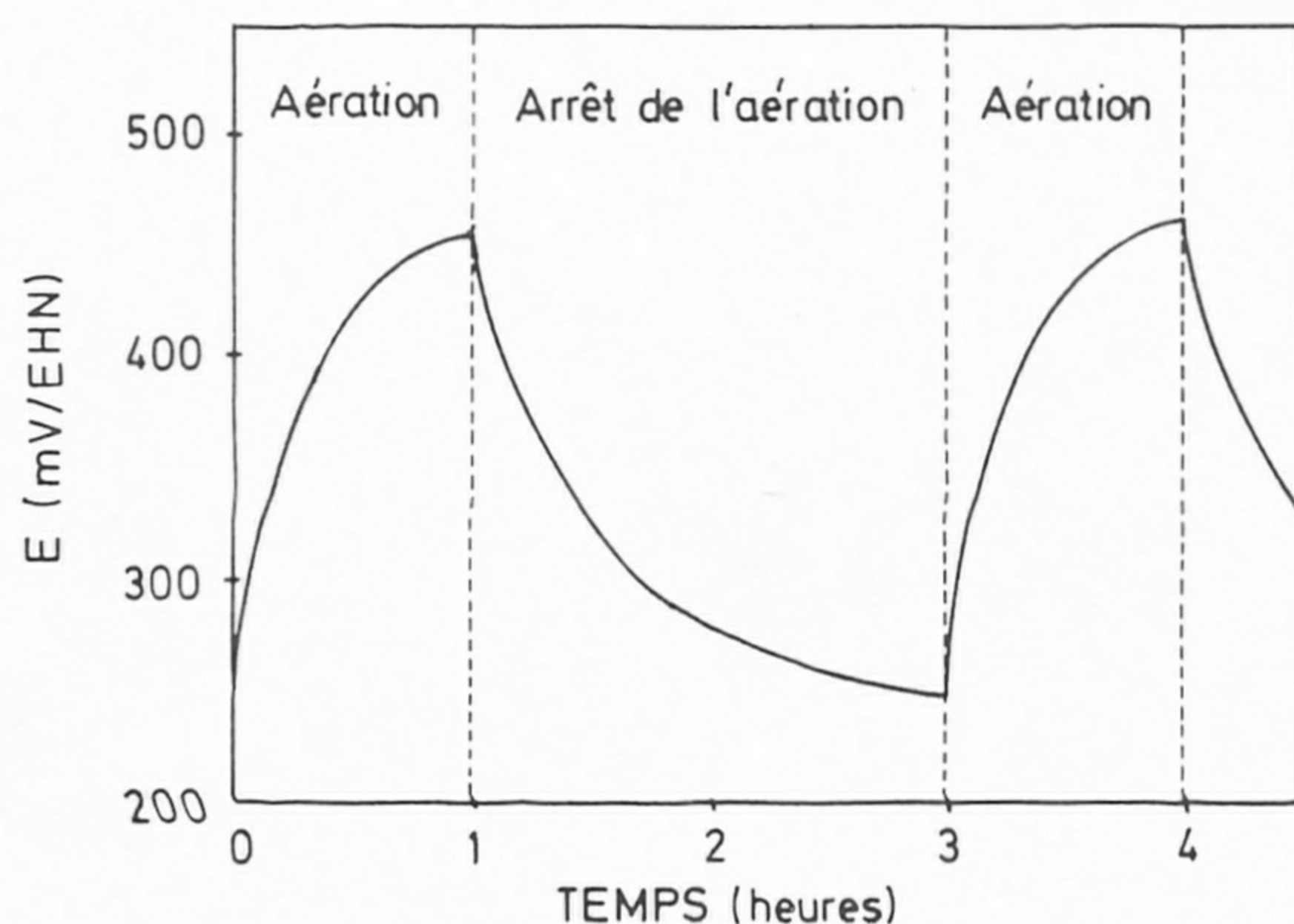
Des difficultés de mesure ont souvent été mentionnées (VERSHININ et ROSANOV, 1983 ; GOLDSMITH et coll., 1984 ; KOCH et OLDHAM, 1985). On peut les relier au fait qu'il existe dans un tel milieu de nombreuses espèces électroactives qui, d'une part, sont très peu concentrées et, d'autre part, ne tendent souvent que très lentement vers un état d'équilibre. Il en résulte l'établissement de potentiels mixtes mal définis et de densités de courant d'échange à l'équilibre sur le platine très faibles (HEDUIT et THEVENOT, 1985).

Néanmoins, nous avons pu constater que deux électrodes de platine identiques immergées dans des boues activées soumises à des variations cycliques de potentiel fournissaient des réponses très voisines. Cette observation nous a conduits à réaliser une expérimentation visant à mettre en relation les concentrations des différentes formes de l'azote dans l'eau épurée et les variations de potentiel observées dans la boue activée du bassin d'aération.

#### POTENTIELS ET FORMES DE L'AZOTE DANS LES EAUX

##### Potentiel d'électrode

A l'équilibre, le potentiel pris par une électrode inattaquable immergée dans un liquide est défini par l'équation de NERNST. La présence d'oxydants (oxygène dissous) ou l'oxydation de composés en solution aura tendance à augmenter le potentiel : ainsi, lorsqu'une boue activée est aérée de façon séquentielle, on observe une augmentation du potentiel de l'électrode métallique lors de la période d'aération suivie d'une décroissance de celui-ci après que l'aérateur ait été stoppé (figure 1).



Lorsque le temps d'aération est suffisamment long, le potentiel d'électrode tend vers une valeur limite de potentiel "haut" qui peut s'apparenter à une tension d'équilibre, même s'il ne peut donner lieu à une interprétation thermodynamique directe. Dans l'expérimentation réalisée, c'est ce potentiel qui sera mis en relation avec les concentrations des différentes formes azotées présentes dans l'eau épurée.

##### Données thermodynamiques

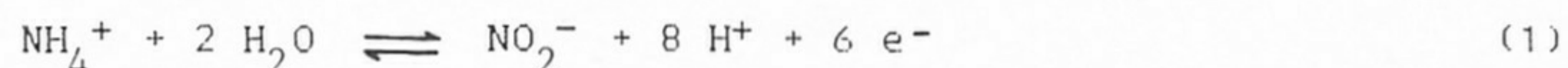
La mise en relation directe du potentiel d'électrode mesuré et de la concentration des formes azotées en solution ne peut se justifier : en effet, les couples  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  sont électrochimiquement lents sur électrode métallique et leur rôle dans l'établissement du potentiel d'équilibre d'une eau usée est vraisemblablement mineur ou indirect.

Fig. 1. Exemple d'évolution du potentiel d'électrode dans une boue nitrifiante

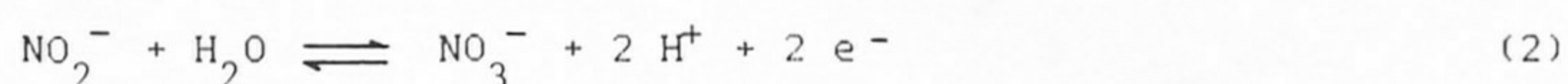
Par contre, le calcul de potentiels d'oxydo-réduction théoriques correspondant à des rapports de concentration donnés des formes azotées permet de définir les plages de stabilité thermodynamiques des formes en question. Sur les 34 formes de l'azote recensées par POURBAIX (1945), on ne retient que les 6 formes dissoutes les plus communes : ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ), ion nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), et une forme gazeuse : l'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ).

Au pH des boues (compris entre 7 et 8), les concentrations d'ammoniac, d'acide nitreux et d'acide nitrique peuvent être négligées devant les concentrations des ions ammonium, nitrite et nitrate ( $\text{pH} < \text{pKa } \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $\text{pH} > \text{pKa } \text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ ,  $\text{pH} > \text{pKa } \text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ ).

La NITRIFICATION peut être décrite par la réaction simplifiée (1) et la NITRATATION par la réaction (2) :



avec 
$$E_1 = 0,897 - 0,076 \text{ pH} + 0,0095 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NH}_4^+)}$$



avec 
$$E_2 = 0,835 - 0,057 \text{ pH} + 0,0285 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2^-)}$$

Les réactions 1 et 2 et les équations qui en découlent permettent de représenter l'effet du pH sur le potentiel normal d'équilibre des trois formes de l'azote considérées (figure 2) ainsi que la relation entre le potentiel thermodynamique d'équilibre de ces trois formes et le rapport de leurs concentrations (figure 3).



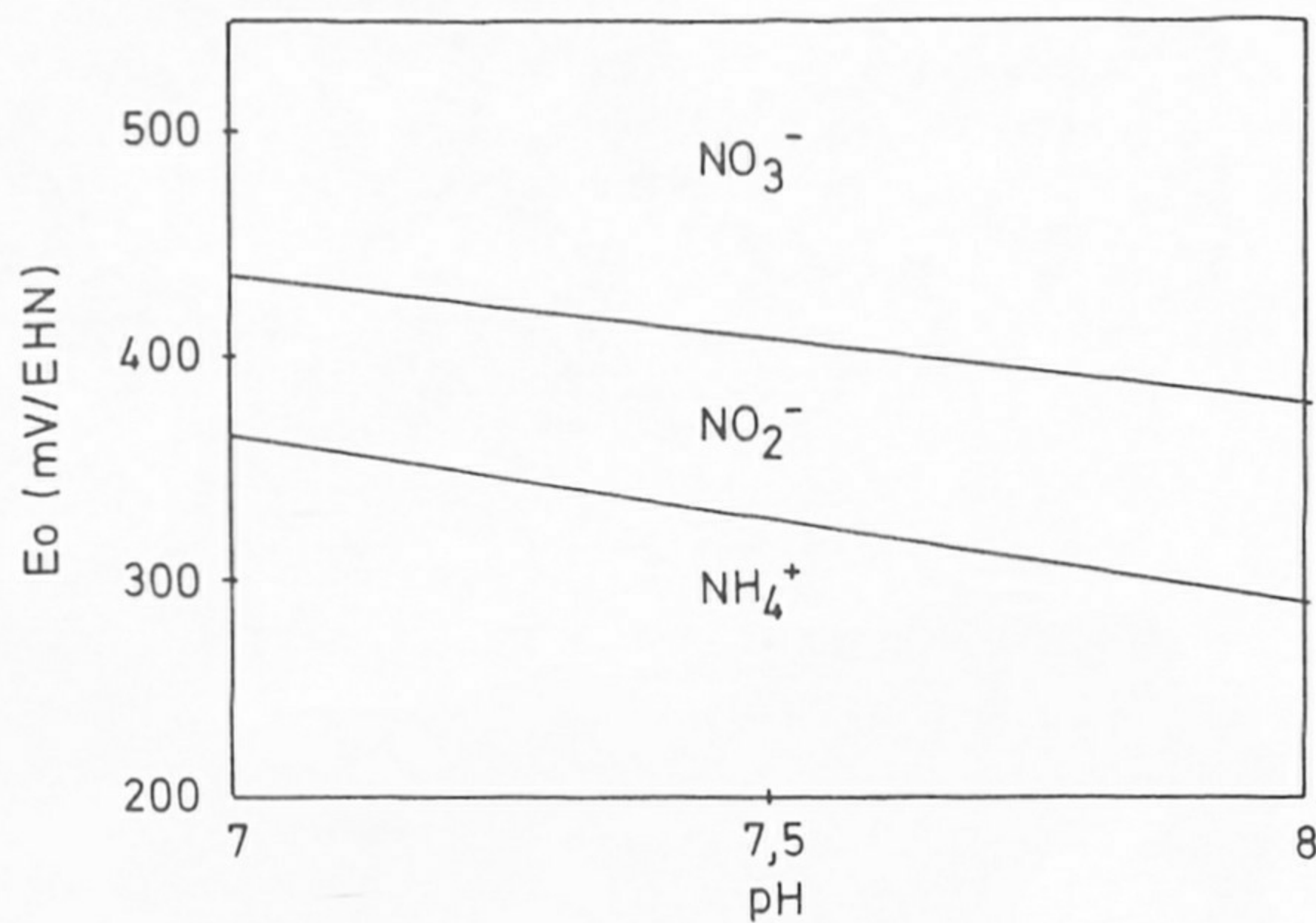


Fig. 2. Effet du pH sur le potentiel normal des trois formes ioniques principales de l'azote ( $T = 15^\circ \text{C}$ )

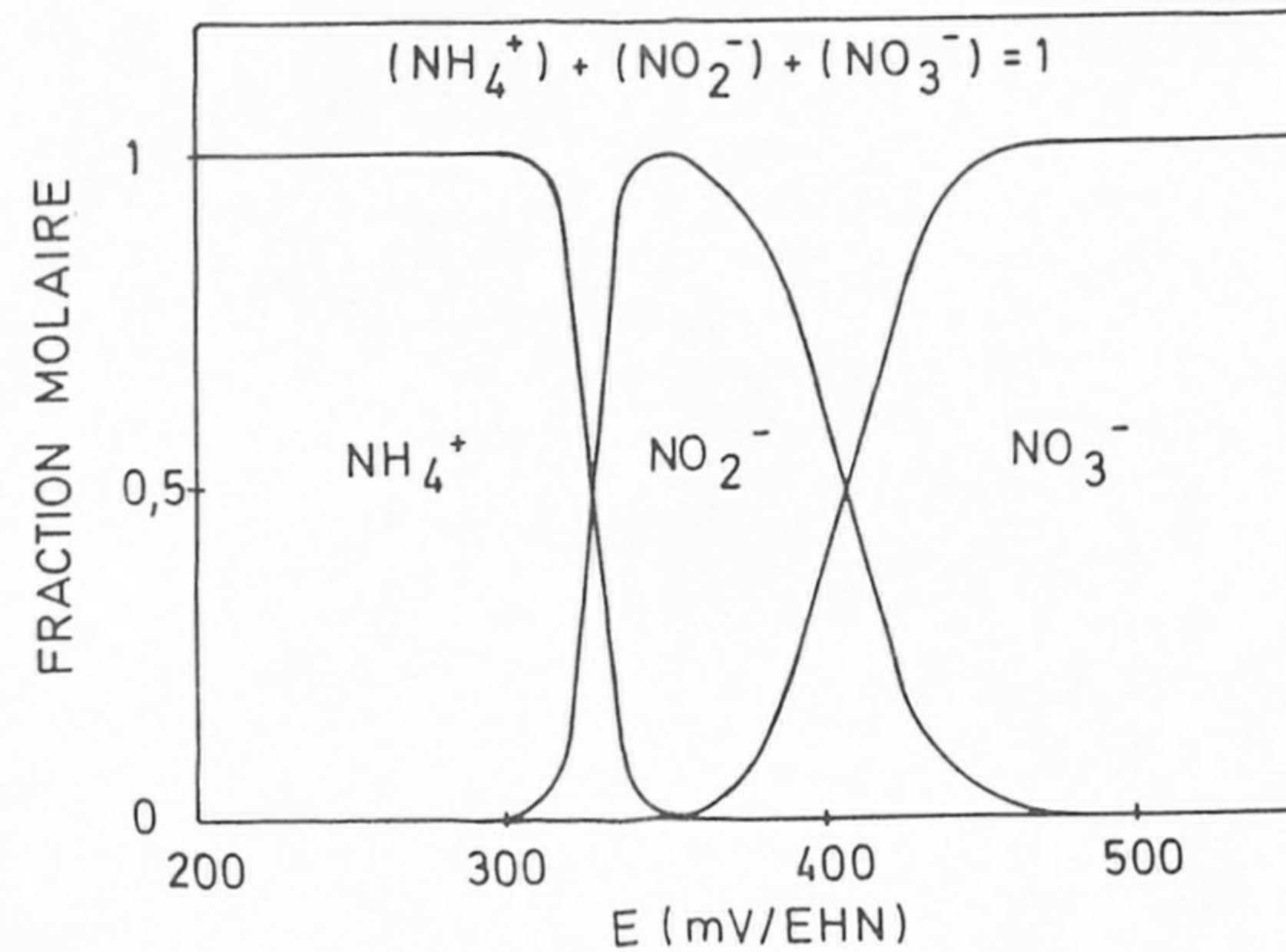


Fig. 3. Relation entre le potentiel thermodynamique d'équilibre et la fraction molaire des 3 formes ioniques principales de l'azote ( $T = 15^\circ \text{C}$  -  $\text{pH} = 7,5$ )

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'azote moléculaire recouvre presque entièrement le domaine de stabilité de l'eau.

En milieu biotique, tel que les boues activées, ces données thermodynamiques caractéristiques d'un milieu peu ou pas biotique sont parfois en opposition avec les données expérimentales. En effet, en milieu suffisamment aéré, les nitrites sont immédiatement oxydés en nitrates par les bactéries nitriques. Il n'y a donc pas, en règle générale, d'accumulation de nitrites dans les boues activées contrairement à ce que laisserait prévoir la figure 3 si le potentiel était maintenu à environ 350 mV/EHN.

Ces deux figures suggèrent néanmoins que la plage de stabilité thermodynamique des ions ammonium se situe en dessous de + 300 mV/EHN (+ 100 mV/Ag/AgCl) tandis que celle des ions nitrate se trouve au-delà de + 400 mV/EHN (+ 200 mV/E.Ag.AgCl).

#### MATERIEL ET METHODES

##### Pilotes

Deux pilotes identiques ont été réalisés. Chacun d'entre eux (figure 4) est constitué d'un bassin d'aération (volume utile : 21,3 litres) équipé d'un système d'aération (agitation lente couplée à un diffuseur fines bulles) et d'un décanteur parallélépipédique à fond pyramidal (volume utile : 8 litres). Le recyclage des boues et l'alimentation en eau brute sont assurés par différentes pompes péristaltiques dont le fonctionnement est syncope et synchronisé.

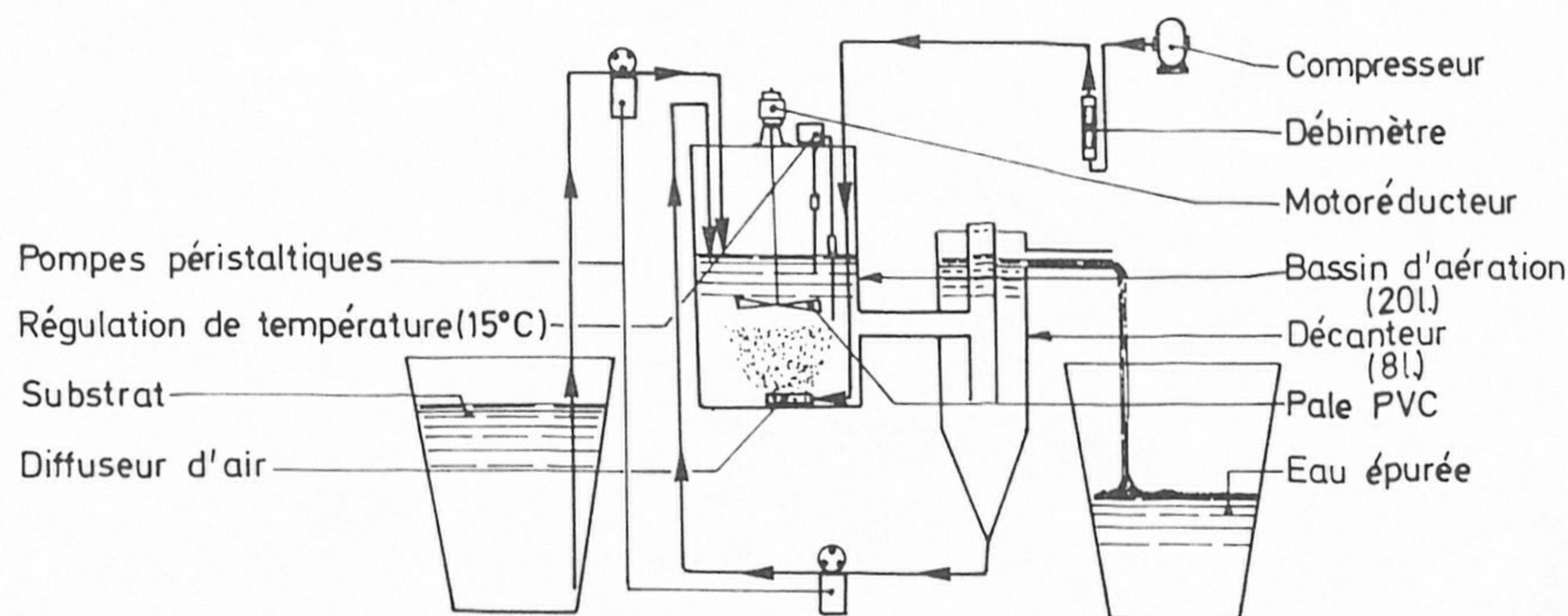


Fig. 4. Schéma du pilote de boues activées utilisé en laboratoire



### Eau brute

La solution d'alimentation eau brute est constituée d'un mélange d'eau usée urbaine et de substrat concentré (VIANDOX) pour 50 % de la charge environ. Elle est pompée périodiquement vers les bassins d'aération. Le volume additionné est en moyenne de 27,6 litres par jour et par pilote.

Au début et à la fin de chaque cuvée d'eau d'égout complétée (durée d'une cuvée 3 à 4 jours) les analyses pratiquées sur l'eau d'entrée sont les suivantes : DCO, Azote Kjeldahl,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

La DBO et la concentration de matières en suspension (MES) sont déterminées tous les quinze jours environ.

Les concentrations moyennes, obtenues sur 24 cuvées, sont les suivantes (moy  $\pm$  écart type) :

DCO	=	506 $\pm$ 68	mg/l
NKj	=	64,5 $\pm$ 7,7	mg N/l
$\text{NH}_4^+$	=	36 $\pm$ 9	mg N/l
$\text{NO}_2^-$	=	0,02 $\pm$ 0,01	mg N/l
$\text{NO}_3^-$	=	0,04 $\pm$ 0,09	mg N/l
$\text{PO}_4^{3-}$	=	3,4 $\pm$ 0,9	mg P/l

Le ratio moyen DBO/N/P dans l'eau brute se situe aux alentours de 100/32/2.

Les ratios moyens DCO/DBO et DBO/MES sont respectivement voisins de 2,5 et de 2..

### Boues

Les matières en suspension (MES) et la biomasse des boues estimée par les matières volatiles en suspension (MVS) sont contrôlées chaque semaine. La concentration en matières en suspension est maintenue autour de 5 g/l (80 % MVS) pendant toute l'expérimentation et la température à 15°C ( $\pm$  0,2°C). (Chauffeur électrique blindé (100 W) couplé à un thermomètre à contact par l'intermédiaire d'un relais électronique PROLABO).

### Charges admises

Les charges moyennes admises sur l'ensemble des pilotes durant les 80 jours d'expériences sont les suivantes (moy  $\pm$  écart-type) :

Charge massique (Cm) = 0,175  $\pm$  0,025 kg DCO/kg MVS.j  
 Charge massique (Cm) = 0,07 kg DBO/kg MVS.j  
 Charge volumique (Cv) = 0,28 kg DBO/m<sup>3</sup>.j  
 Charge azotée (CN) = 0,022  $\pm$  0,003 kg N/kg MVS.j

Ces conditions de charge sont celles d'une aération prolongée recevant 80 % de sa charge volumique et 70 % de sa charge organique nominale (Cv = 0,35 kg DBO/m<sup>3</sup>.j Cm = 0,1 kg DBO/kg MVS.j).

### Aération

Les capacités d'oxygénation des dispositifs d'aération (identiques pour les deux pilotes) ont été mesurées au débit d'air maximum en présence de boues selon la technique de réoxygénation (KAYSER, 1979). Dans ces conditions, l'apport horaire d'oxygène en boues pour une concentration nulle d'oxygène dissous est de 1,75 g O<sub>2</sub>/heure.

Les systèmes d'aération ne fonctionnent que le tiers du temps : le cycle du pilote n° 1 est de 3 heures (une heure d'aération et deux heures sans aération) et celui du pilote n° 2 est de 1 heure (20 mn d'aération et 40 mn sans aération). La quantité d'oxygène maximale transférable pendant les 8 heures de fonctionnement journalier des aérateurs (14 g) est excédentaire par rapport aux besoins théoriques correspondant aux 5,5 g de DBO et 1,8 g d'azote apportés par jour à chaque pilote en moyenne.

La concentration d'oxygène dissous dans les boues des bassins d'aération sont mesurées avec des oxymètres PONSELLE O2P et notées régulièrement à différents stades du cycle (pilote n° 1) ou enregistrées sur table traçante CURKEN 65 250-3 (pilote n° 2).

### pH

Il a été suivi à l'aide de capteurs pH PONSELLE type PHS adaptables sur des millivoltmètres PONSELLE PVRN. Le pH des boues a varié entre 7,3 et 7,6.

### Mesures de potentiel

Chaque bassin d'aération est équipé d'une électrode de platine combinée Ag/AgCl PONSELLE type EHS (section de fil diamètre 0,75 mm). Ces électrodes sont polies tous les 3 à 4 jours. Les données sont transmises à la table traçante par l'intermédiaire d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée (PONSELLE PVRN).



Eau épurée

Les analyses pratiquées sont les mêmes que pour les échantillons moyens d'entrée (même périodicité).

Technique expérimentale

Le temps d'expérience a été divisé en 6 périodes dont les durées respectives sont de 21, 10, 14, 17, 8 et 10 jours. Chaque période correspond au maintien d'un réglage donné d'alimentation et d'aération sur chacun des pilotes tel que le potentiel "haut" (atteint à la fin des cycles d'aération) soit proche d'une valeur de consigne donnée comprise entre + 300 et + 500 mV/EHN. La culture bactérienne ayant été préalablement adaptée au substrat, la réponse des boues nitrifiantes aux modifications de réglage s'est avérée très rapide ce qui a permis de maintenir certains réglages pendant des périodes relativement courtes.

Evaluation de l'élimination biologique de l'azote

L'élimination biologique de l'azote s'opère selon trois mécanismes, l'assimilation, la nitrification et de la dénitrification, que nous allons examiner successivement.

Assimilation

La quantité d'azote éliminée est estimée sur la base d'un ratio DCO/DBO = 2,5 et d'une assimilation de l'azote de l'ordre de 5 % de la DBO apportée. Ceci correspond aussi à une production de matières volatiles en suspension (MVS) d'une teneur en azote représentant environ 10 % de leur poids, de l'ordre de 0,5 à 0,6 gramme par gramme de DBO éliminé.

Nitrification

Nous avons évalué, pour chaque période de réglage des pilotes, le flux d'azote nitrifié par la relation

$$\frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} = \frac{dNKj \text{ (eau brute)}}{dt} - \frac{dN \text{ (assimilé)}}{dt} - \frac{dNKj \text{ (eau épurée)}}{dt}$$

dans laquelle :

N (nitrifié) = quantité d'azote nitrifié (g)  
 NKj (eau brute) = quantité d'azote apporté par l'eau brute (g)  
 N (assimilé) = quantité d'azote assimilé (g)  
 NKj (eau traitée) = quantité d'azote Kjeldahl rejeté avec l'eau épurée (g)  
 t = temps (j)

Cette expression ne prend en compte ni l'azote des matières volatiles en suspension (MVS) non biodégradables de l'eau brute, ni l'azote des MVS contenues dans l'eau épurée dont les effets opposés se compensent approximativement.

Un flux d'azote nitrifiable peut être évalué selon la relation :

$$\frac{dN \text{ (nitrifiable)}}{dt} = \frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} + \frac{d(N-NH_4^+)}{dt}$$

dans laquelle :

$N-NH_4^+$  (eau traitée) = quantité d'azote ammoniacal rejetée avec l'eau traitée (g).

Le rendement de nitrification (Rn) s'écrit :

$$Rn (\%) = 100 \times \frac{N \text{ nitrifié}}{N \text{ nitrifiable}}$$

Dénitrification

Nous avons évalué pour chaque période le flux d'azote dénitrifié par la relation :

$$\frac{dN \text{ (dénitrifié)}}{dt} = \frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} - \frac{d(N-NO_3^- \text{ eau épurée})}{dt}$$

dans laquelle :

N (dénitrifié) = quantité d'azote dénitrifié (g)  
 N (nitrifié) = quantité d'azote nitrifié (g)  
 $N-NO_3^-$  (eau épurée) = quantité d'azote nitrique rejeté avec l'eau traitée (g)  
 t = temps (j).



Le rendement de dénitrification s'écrit :

$$Rd (\%) = 100 \times \frac{N \text{ dénitrifié}}{N \text{ nitrifié}}$$

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Alimentation et aération

Cette expérimentation a été conduite à très faible charge (0,07 kg DBO/kg MVS.j en moyenne).

Dans ces conditions, à 15° C, l'âge des boues ne constitue pas un facteur limitant la nitrification. C'est alors le rapport entre la fourniture et la demande en oxygène qui régit le processus. La figure 5 regroupe, pour chaque période de réglage des pilotes, rapports moyens entre le volume d'air injecté par jour et l'apport journalier de DCO (rapports Va/DCO).

Les concentrations maximales d'oxygène dissous dans les boues du pilote n° 1 sont comprises entre 2 et 5 mg/l selon les périodes (cf. tableau 1); elles sont nettement plus basses dans les boues du pilote n° 2 dont le cycle est plus court (cf. figure 6).

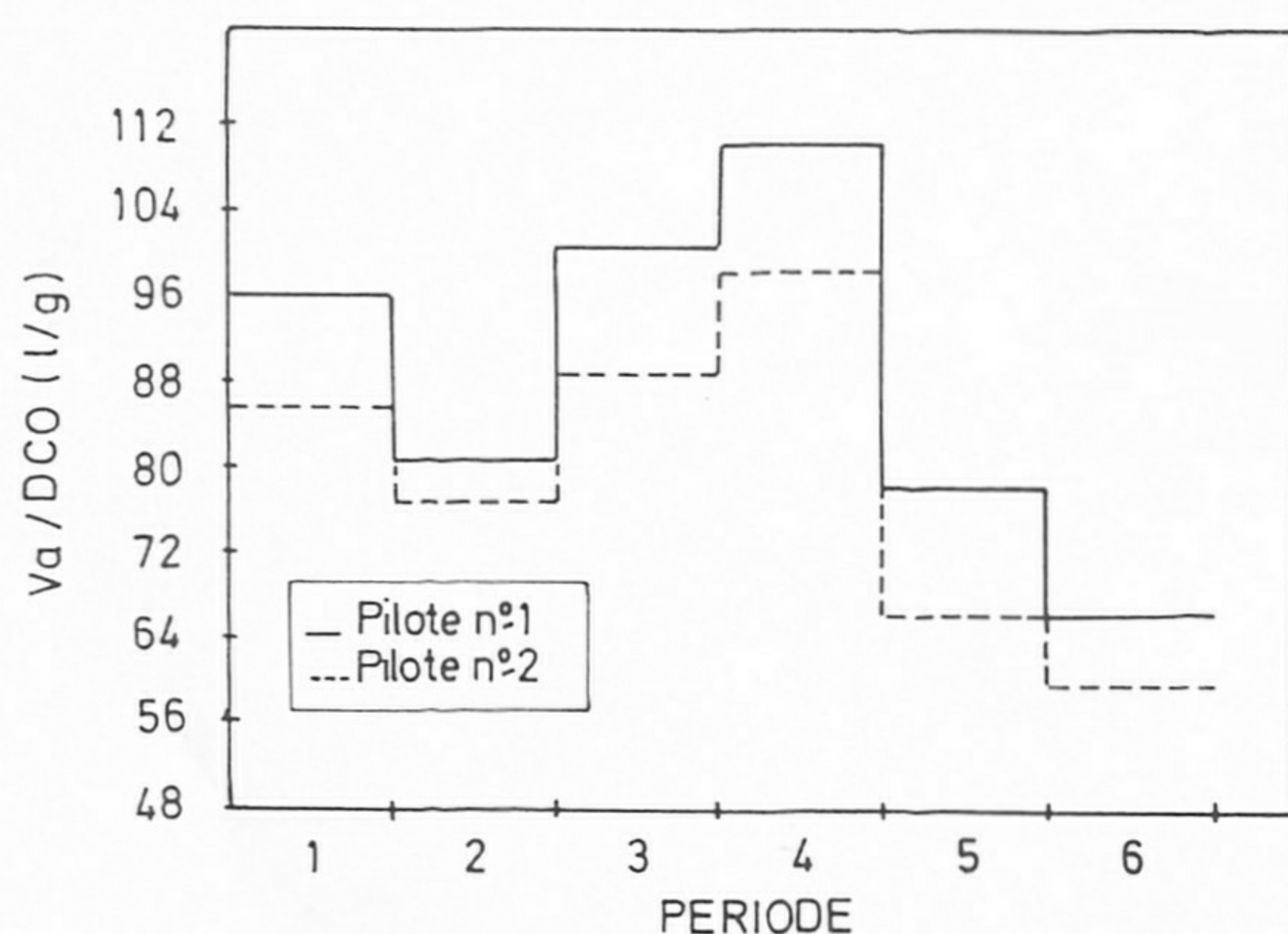


Fig. 5. Rapports journaliers moyens volume d'air/DCO apportée selon les périodes (l/g)

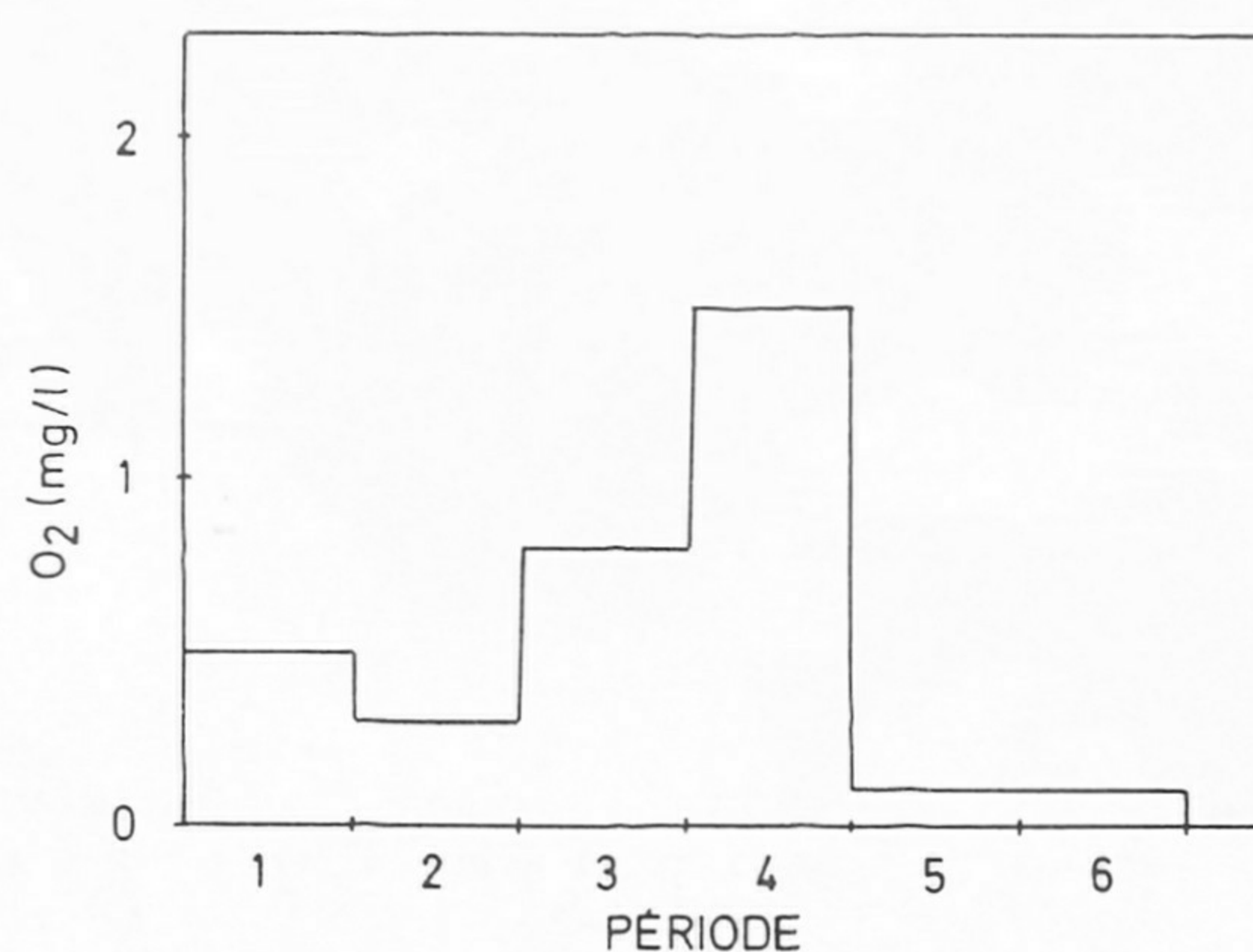


Fig. 6. Pilote n° 2 (cycle : 1 h) : concentrations d'oxygène dissous atteintes en moyenne à la fin des phases d'aération, selon les périodes

### Concentration des différentes formes de l'azote dans l'eau épurée

Les figures 7 et 8 rendent compte de l'évolution des concentrations d'azote ammoniacal et d'azote nitrique selon les différents réglages.

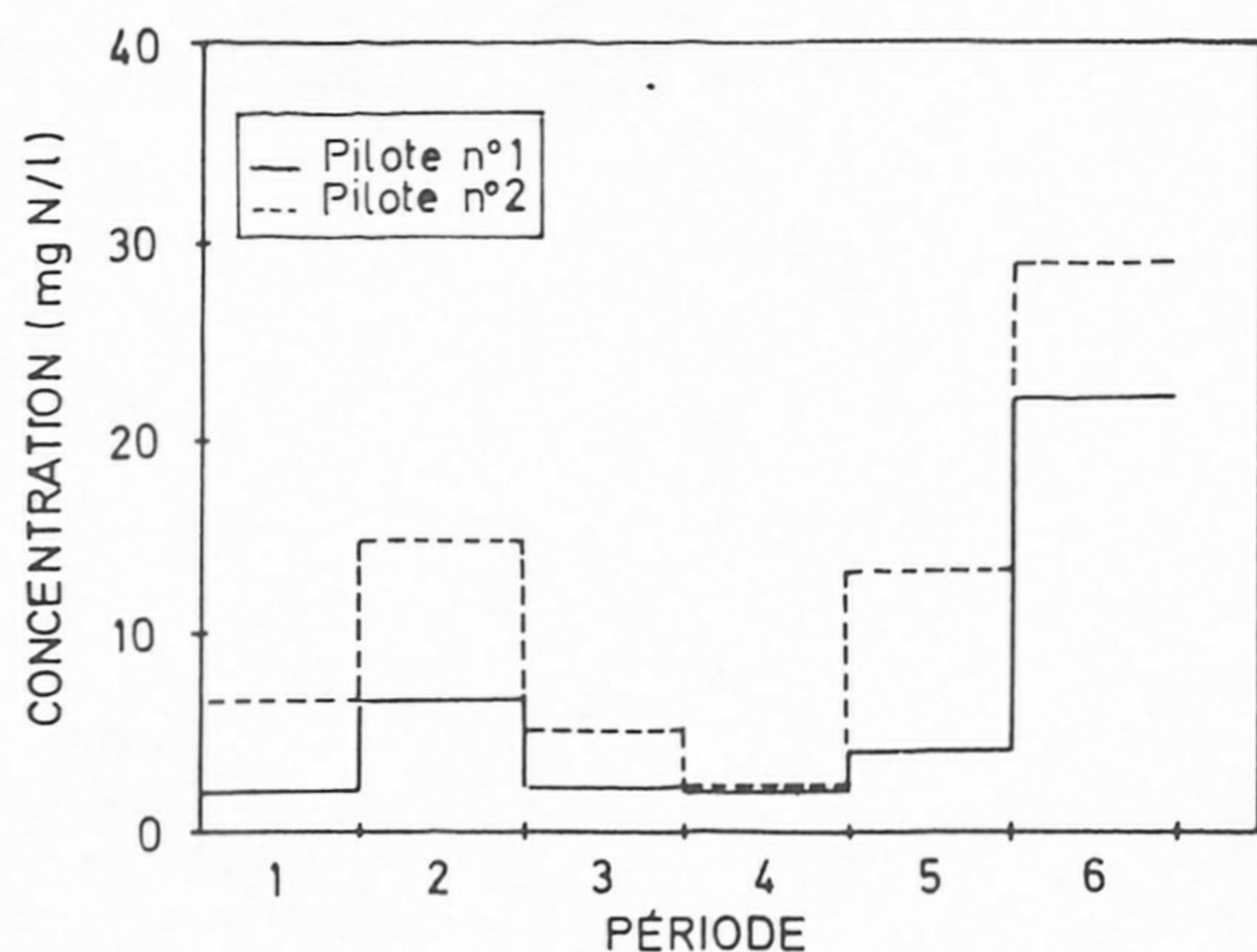


Fig. 7. Concentrations moyennes d'azote ammoniacal dans l'eau épurée selon les périodes

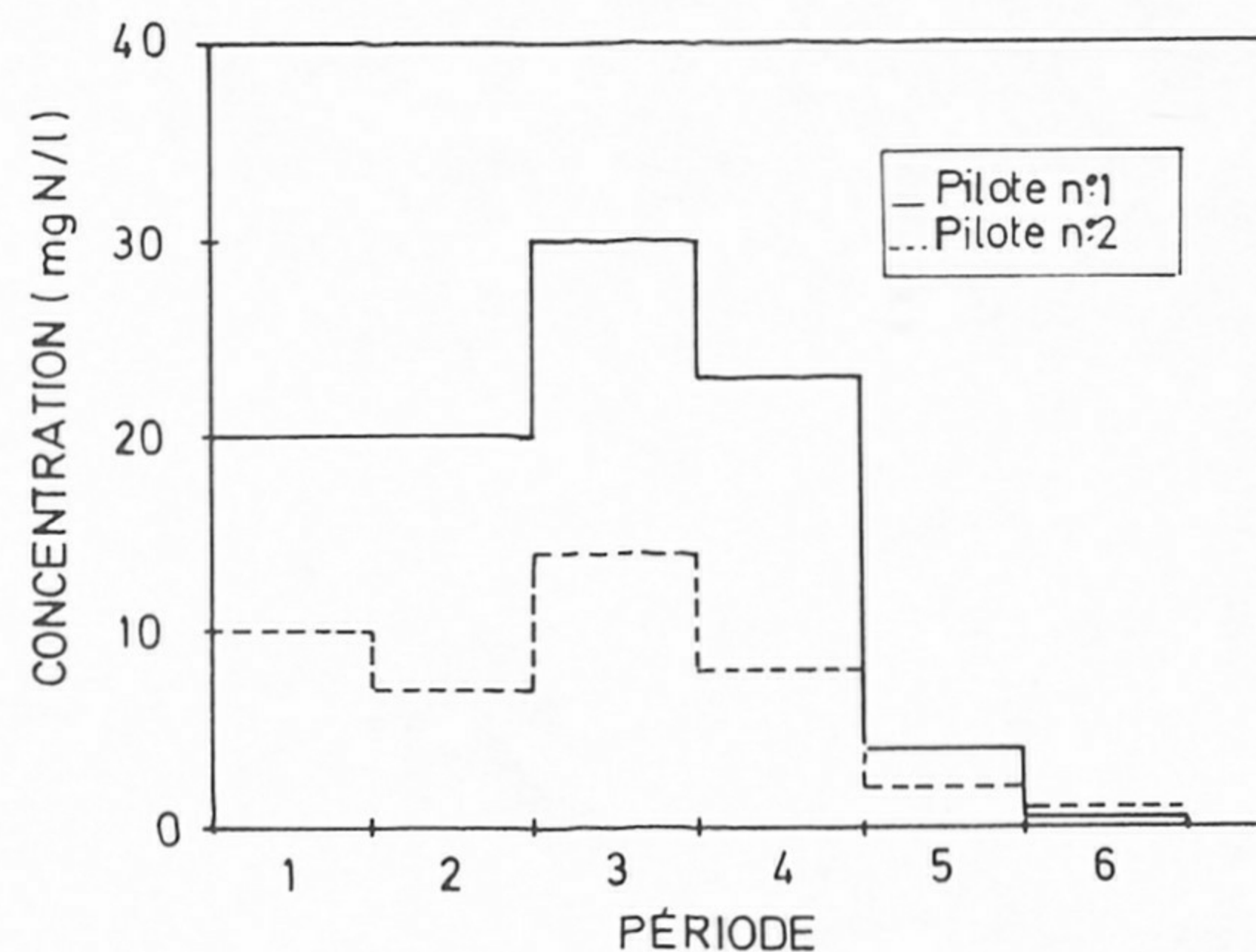


Fig. 8. Concentrations moyennes d'azote nitrique dans l'eau épurée selon les périodes

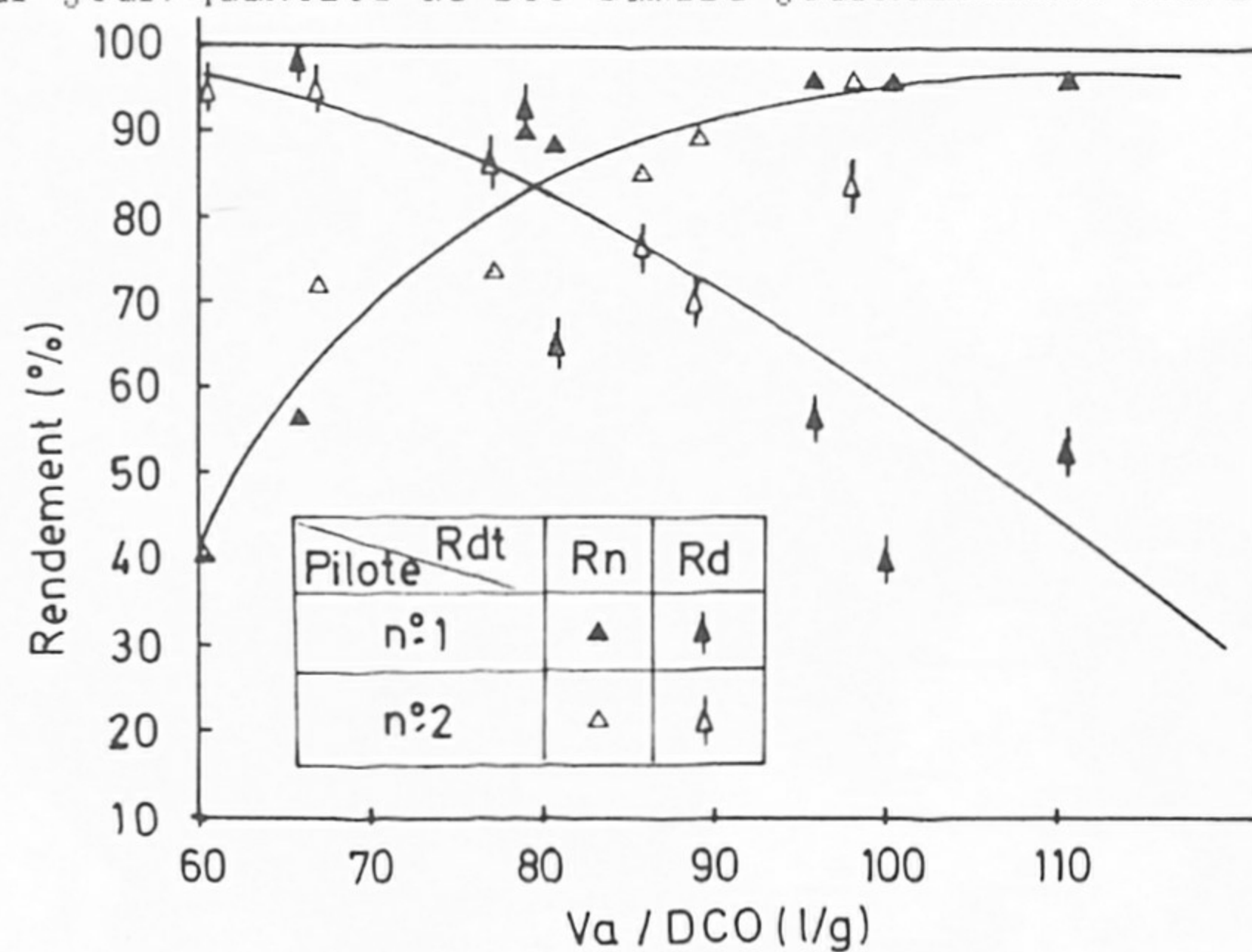


Le temps de séjour moyen de l'eau dans le bassin d'aération étant supérieur à 18 heures, l'ammonification des eaux brutes est importante. Les concentrations d'azote organique en sortie, obtenues par différence entre les concentrations d'azote Kjeldahl et d'azote ammoniacal, dans l'eau épurée, sont comprises entre 2 et 5 mg/l (cf. tableau 1).

Relations entre les rendements de nitrification et de dénitrification et le rapport volume d'air injecté/quantité de DCO admise

Indépendamment de ce rapport, l'assimilation permet d'éliminer entre 9 et 12 mg d'azote par litre d'eau traité (cf. tableau 1) ce qui correspond à un rendement d'élimination de l'azote compris entre 15 et 20%.

Les rendements de nitrification (Rn) et de dénitrification (Rd) ont été estimés pour chaque pilote, période par période, selon le calcul décrit précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1. Ces rendements ont été portés, à la figure 9, en fonction du rapport volume d'air injecté par jour/quantité de DCO admise journallement (Va/DCO).



La relation suivante peut décrire l'évolution du rendement de nitrification (Rn) en fonction du rapport Va/DCO :

$$R_n = 97,7 - 6170 \exp(-0,078 \cdot Va/DCO)$$

$$r^2 = 0,94 \quad n = 12$$

La partie de la courbe disponible (Rn > 40%) s'ajuste bien à ce modèle exponentiel.

La relation suivante peut être proposée pour exprimer le rendement de dénitrification (Rd) en fonction du rapport Va/DCO, dans le domaine expérimental considéré :

$$R_d = 132 - 13,1 \exp(0,017 \cdot Va/DCO)$$

$$r^2 = 0,69 \quad n = 12$$

Fig. 9. Evolution des rendements de nitrification (Rn) et de dénitrification (Rd) estimés en fonction du rapport volume d'air injecté/quantité de DCO admise

Le rapport Va/DCO est un estimateur du rapport entre la fourniture et la demande en oxygène qui ne prend pas en compte d'autres facteurs intervenant dans le processus de dénitrification, notamment la charge indépendamment de l'oxygénation, d'où ce dernier ajustement médiocre.

A cet égard, la durée des cycles ne semble pas avoir d'influence notable sur le rendement de dénitrification, les points expérimentaux obtenus sur les deux pilotes se répartissant de part et d'autre de la fonction estimée.

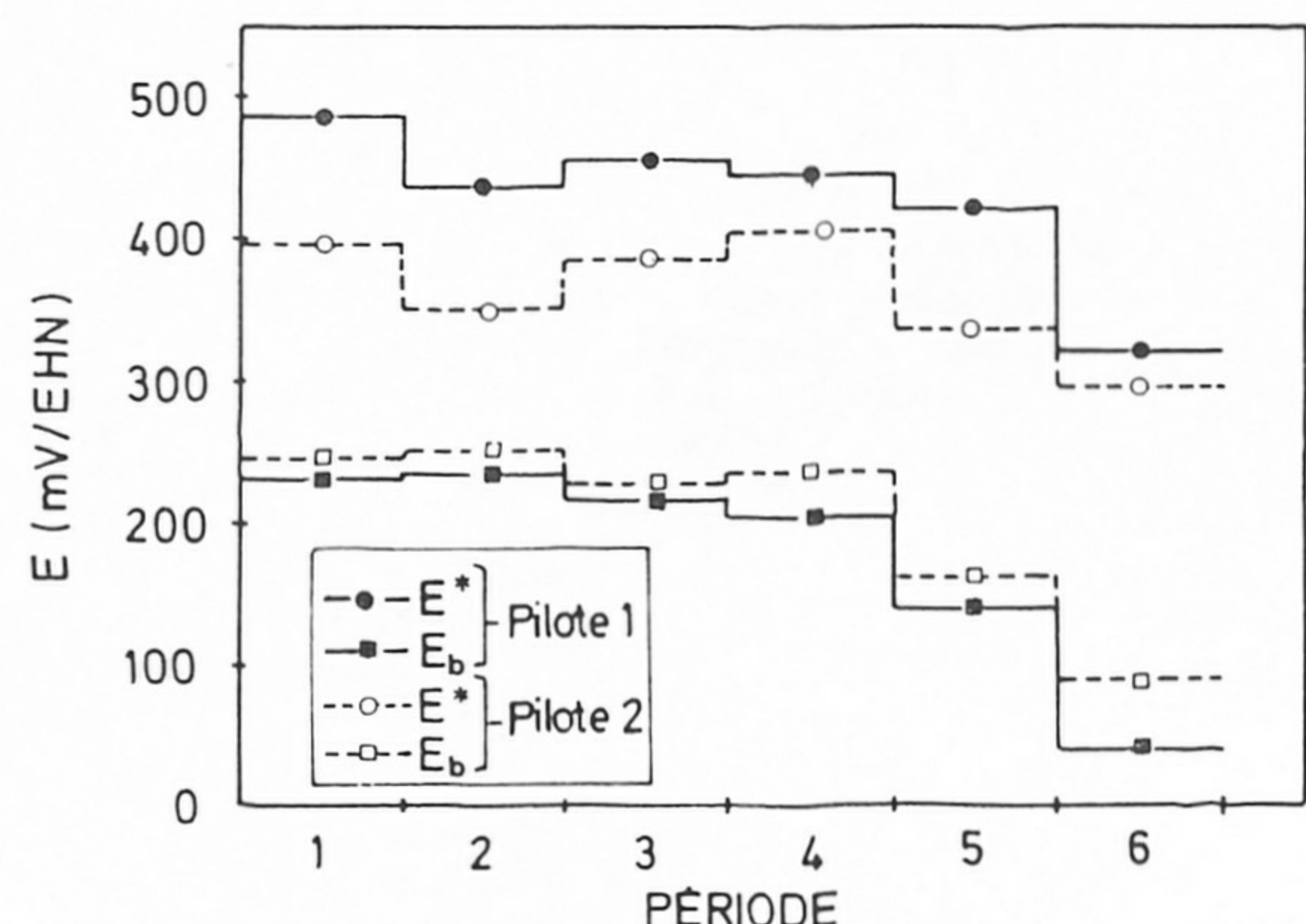
Dans les conditions expérimentales le rendement optimum de nitrification-dénitrification s'établit à 85 % pour une valeur Va/DCO de 80 l/g.

Potentieux d'électrodes

Les potentiels d'électrode atteints en moyenne à la fin des phases d'aération (E "haut" ou E\* ou E<sub>h</sub>) et à la fin des phases d'arrêt de l'aérateur (E "bas" ou E<sub>b</sub>) sont représentés à la figure 10.

La gamme de potentiels "hauts" couverte est comprise entre + 295 et + 485 mV/EHN. La gamme de potentiels "bas" s'étend entre + 40 et + 250 mV/EHN.

Fig. 10. Potentiels d'oxydo-réduction atteints en moyenne à la fin des phases d'aération (E\*) et à la fin des phases d'arrêt de l'aération (E<sub>b</sub>), selon les périodes





### Relations entre les rendements de nitrification et de dénitrification et les potentiels d'électrode

Il a été établi que, dans les boues activées, c'est avant tout l'état de surface du platine qui détermine le comportement de l'électrode de mesure (HEDUIT et coll., 1987). Par conséquent, les réponses obtenues lors de cette expérimentation restent associées au prétraitement appliqué aux électrodes (polissage régulier) et, dans une moindre mesure à leurs caractéristiques géométriques.

Nous allons considérer, dans un premier temps, les valeurs maximales de potentiels (atteintes à la fin des phases d'aération). Il a été indiqué précédemment que ces potentiels d'électrode, s'ils peuvent parfois s'apparenter à des tensions d'équilibre, ne peuvent donner lieu à une interprétation thermodynamique directe. Ces potentiels sont néanmoins des indicateurs de l'état d'oxydo-réduction du système après un temps suffisant pour qu'une certaine stabilité s'instaure. Cet état d'oxydo-réduction résulte aussi en première approche d'un rapport global entre la fourniture et la demande en oxygène.

#### Nitrification

Nous avons donc porté les rendements de nitrification établis précédemment en fonction des potentiels "hauts" correspondants (figure 11).

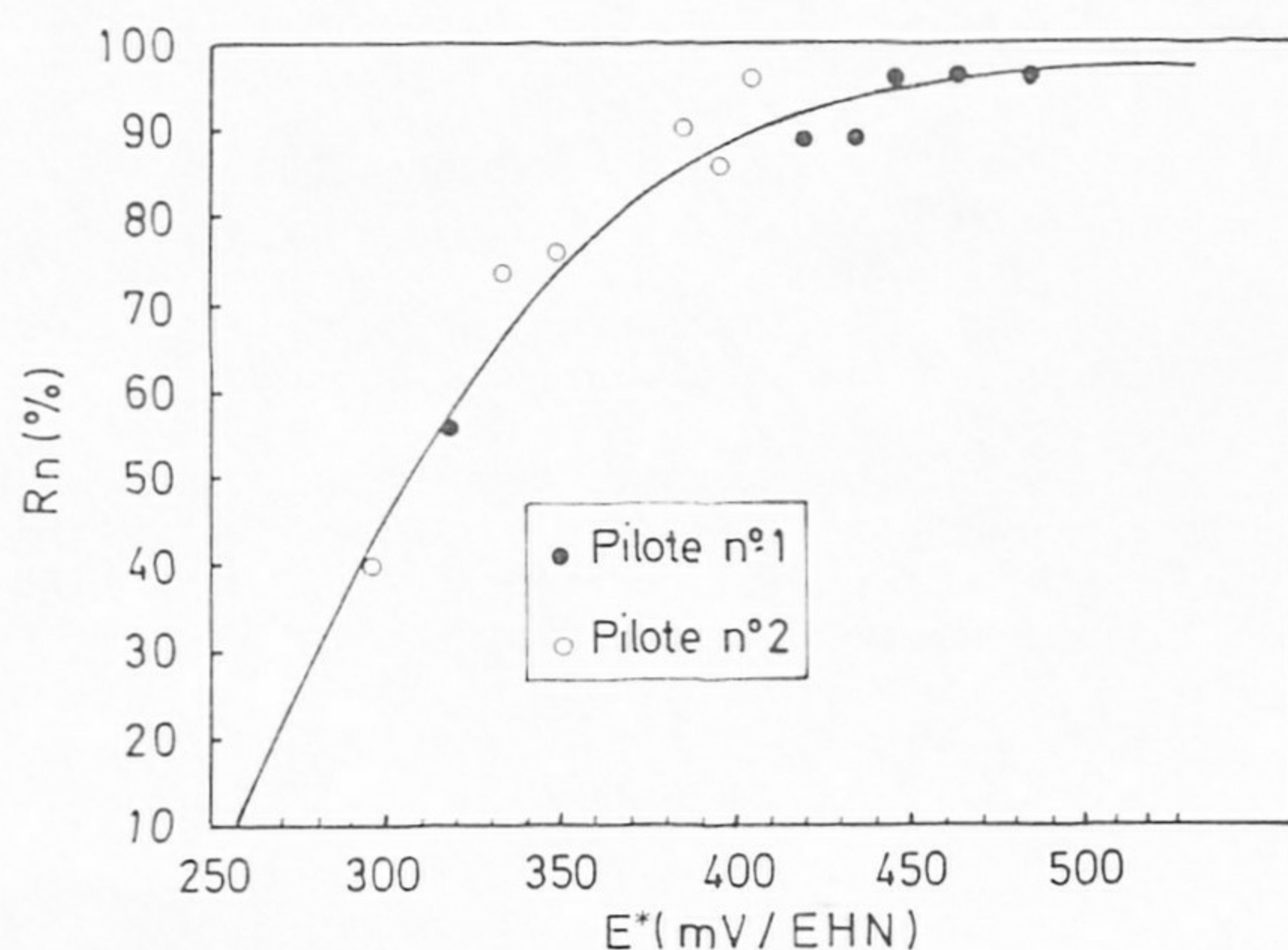


Fig. 11. Relation entre le rendement de nitrification estimé (Rn) et le potentiel atteint à la fin des phases d'aération (E\*)

Dans le domaine expérimental considéré, ces variables sont liées par la relation :

$$Rn = 100 - 8570 \exp(-0,0168 \cdot E^*)$$

$$r^2 = 0,97 \quad n = 12$$

Le potentiel d'électrode atteint après quelques dizaines de minutes de fonctionnement de l'aérateur semble donc bien traduire un état global d'oxydo-réduction, reproductible et en relation directe avec le rendement de nitrification. Des mesures réalisées sur site réel montrent que, du fait des temps de séjour élevés en faible charge, ces potentiels intègrent les conditions de fonctionnement de la culture bactérienne sur une durée de quelques heures (HEDUIT et coll. 1987).

Ainsi, par rapport à une situation initiale, toute modification durable de cet état d'oxydo-réduction consécutive à une évolution de la capacité d'oxygénation de l'aérateur, de la quantité de substrat apportée ou de la concentration des boues se traduira par une variation concomitante du potentiel E\* et du rendement de nitrification.

#### Dénitrification

Les rendements de dénitrification estimés ont été portés en fonction des potentiels hauts (E\*) et des potentiels bas (Eb) atteints en fin des phases d'arrêt de l'aérateur (figure 12).

Le rendement de dénitrification est une fonction décroissante du potentiel atteint à la fin des phases d'aération. L'ajustement des variables dans le domaine expérimental considéré reste médiocre pour les raisons exposées précédemment.

$$Rd = 113 - 1,66 \exp(0,00763 \cdot E^*)$$

$$r^2 = 0,69 \quad n = 12$$

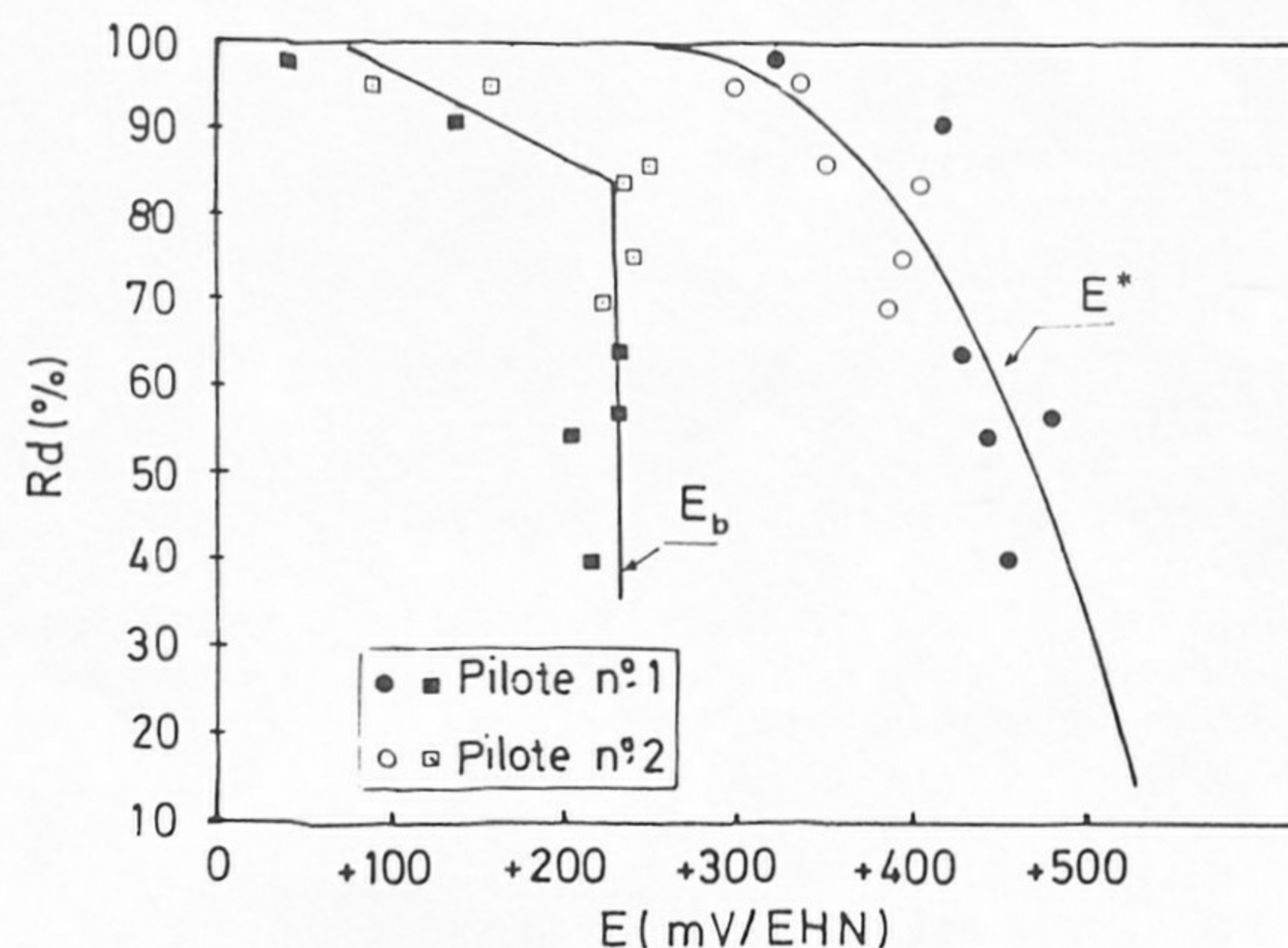


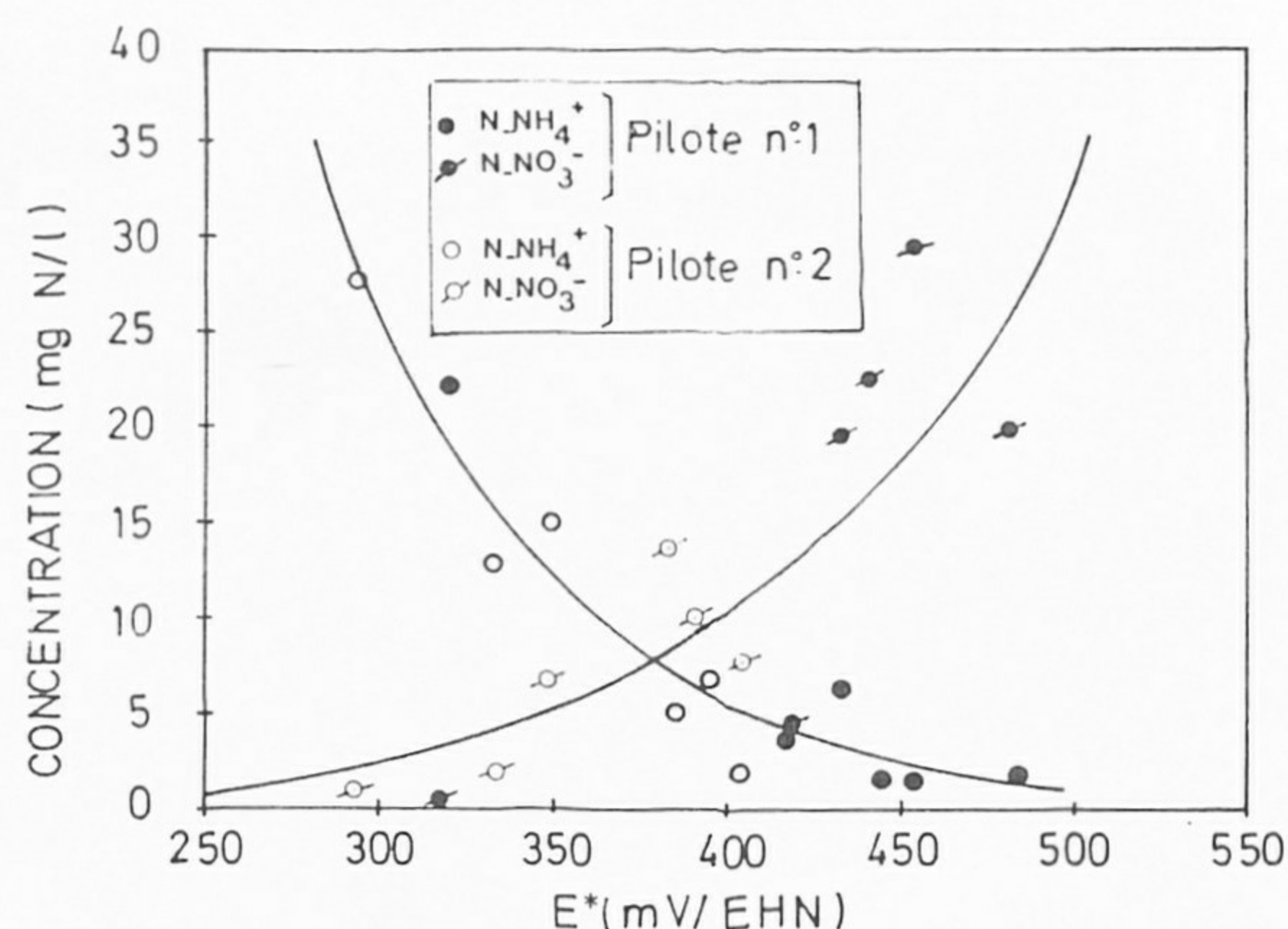
Fig. 12. Relations entre le rendement de dénitrification estimé (Rd), le potentiel atteint à la fin des phases d'arrêt de l'aération (Eb) et le potentiel atteint à la fin des phases d'aération (E\*)



Tant que le rendement de dénitrification n'atteint pas 80 %, le potentiel bas  $E_b$  reste supérieur à + 200 mV/EHN. Ce palier est lié à la présence de nitrates résiduels en solution. Lorsqu'ils disparaissent, le potentiel diminue à nouveau. Ce point de rupture permet de détecter la fin de la réaction de dénitrification dans les boues d'un bassin d'aération.

#### Relations entre les concentrations résiduelles de $N.NH_4^+$ et $N.NO_3^-$ et les potentiels d'électrode

Les concentrations résiduelles d'azote ammoniacal sont liées à l'efficacité de la nitrification, les concentrations résiduelles d'azote nitrique à la dénitrification. Les données expérimentales ont été portées en fonction des potentiels  $E^*$  atteints en fin de phase d'aération (figure 13).



Dans le domaine expérimental considéré, les ajustements suivants peuvent être proposés sur la fonction exponentielle.

$$(N-NH_4^+) = 3751 \exp(-0,0164.E^*)$$

$$r^2 = 0,95 \quad n = 12$$

$$(N-NO_3^-) = 0,13 \exp(0,011.E^*)$$

$$r^2 = 0,65 \quad n = 2$$

L'intersection des deux courbes, point d'égalité des concentrations de nitrates et d'azote ammoniacal, se situe à + 375 mV/EHN. La quantité d'azote global est alors de 16 mg N/l.

Les courbes obtenues confirment les conclusions précédemment tirées à partir des relations entre rendements de nitrification et de dénitrification et potentiels hauts  $E^*$ .

Fig. 13. Relations entre les concentrations d'azote ammoniacal et d'azote nitrique dans l'eau épurée et le potentiel d'oxydo-réduction atteint à la fin des phases d'aération ( $E^*$ )

Ce potentiel de + 375 mV/EHN, s'il était un potentiel thermodynamique d'équilibre (ce qui n'est pas le cas), traduirait, à pH = 7,5 et T = 15° C et en milieu non biotique, une stabilité des ions nitrites (cf. figures 2 et 3).

#### Vitesses de nitrification et de dénitrification

Pour chaque période considérée, une vitesse de nitrification peut être évaluée à partir des flux journaliers d'azote nitrifié, de la masse de matières volatiles en suspension (MVS) présentes dans le réacteur, et du temps de fonctionnement de l'aération (8 h/jour). Les vitesses maximales estimées sont comprises entre 1,8 et 2,2 mg N/g MVS.h (tableau 1).

De même, dans les conditions expérimentales présentes, les vitesses de dénitrification estimées sont comprises entre 0,4 et 0,9 mg N/g MVS.heure d'arrêt de l'aération.

#### CONCLUSIONS

Le potentiel pris par une électrode de platine à la fin des phases d'aération dans des boues activées tend vers une valeur limite qui s'avère être un bon indicateur de l'état redox de la culture biologique. Ce potentiel intègre les conditions de fonctionnement de la boue sur une période de plusieurs heures.

Dans le domaine expérimental considéré, les courbes obtenues, lorsque ce potentiel est porté en fonction du rendement de nitrification ou de la concentration résiduelle d'azote ammoniacal, s'ajustent bien sur un modèle exponentiel. Les ajustements obtenus, lorsque ce potentiel est porté en fonction du rendement de dénitrification ou de la concentration résiduelle de nitrates, sont moins bons.

La très bonne répétabilité des courbes potentiel-temps obtenues d'un jour à l'autre sur site réel plaide pour une possibilité de maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification dans les boues activées par l'asservissement du fonctionnement des aérateurs au potentiel d'électrode métallique. L'extrême dépendance entre les valeurs de potentiel mesurées et le prétraitement de l'électrode de platine utilisée constitue actuellement le principal obstacle au développement de cette application. L'étude du comportement électrochimique du platine dans les milieux biologiques, actuellement en cours, et les recherches concernant la mise au point d'un prétraitement du platine sont susceptibles, à terme, de lever cet obstacle.



## REFERENCES

- CHARPENTIER, J., FLORENTZ, M., DAVID, G. (1987). Oxidation reduction potential (ORP) regulation : A way to optimise pollution removal and energy savings in the low activated sludge process. Wat. Sci. Tech., 19, Rio, pp. 645-655.
- COQUERY, M. (1986). Limites et applications des mesures de potentiels d'équilibre dans les boues activées. Mémoire de D.E.A. Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris Val de Marne - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - CEMAGREF - 63 p.
- \*FUJII, M. (1983)- Redox potential in control of activated sludge treatment of sewage of apartment development areas. Mizu Shori Gijutsu 24 (9), 685-95. \* D'après chemical abstracts (en japonais).
- \*FUJII, M., HATTA M. et coll. (1982) - Effect of the redox potential control of activated sludge treatment of coke plant effluent. Gesuido Kyokaishi, 19 (216), 53-61. (en japonais).
- \*FUJIMOTO, E., SATO, N. et coll. (1981) - Theoretical and experimental estimations of conditions of activated sludge using dynamic ORP (oxidation reduction potential) reactions under compulsive change in pH. Nippon Kagaku Kaishi, (4), 605-9. (en japonais).
- GOLDSMITH, S., COLE, J.A., FORSTER, C.F. (1984) - Changes in the redox potential and malate dehydrogenase activity of activated sludge. Environ. Technol. Lett., 5 (5), 219-26.
- HEDUIT, A., (1985) - Mesure de potentiels d'équilibre dans les boues activées. Mémoire de D.E.A. Sciences et Techniques de l'Environnement Université de Paris Val de Marne - CEMAGREF 25 p.
- HEDUIT, A., THEVENOT, D.R. (1985) - Potentiel redox dans une boue activée. Proc. 2ème coll. Nat. Bioélectrochim. Strasbourg - Ed. Y. de Kouchkovsky - 2-5 décembre 1985, p. 101-103.
- HEDUIT, A., COQUERY M., THEVENOT D.R., (1987) - Potentiel d'oxydo-réduction en épuration biologique - méthode de mesure et applications. (Oxido-reduction potential in biological treatment of waste water - Measurements method and applications). T.S.M. 05.87.
- KAYSER, R. (1979) - Measurements of Oxygen Transfer in Clean Water and Under Process Conditions. Prog. Wat. Tech. Vol. 11 (3), 23-26.
- KOCH, F.A., OLDHAM, W.K., (1985) - ORP : a tool for monitoring control and optimisation of biological nutrient removal systems. Wat. Sci. Tech., 17, Paris, pp. 259-281.
- POURBAIX M. (1945) - Atlas thermodynamique à 25° C. Gauthiers Villars Paris.
- \*TANAKA, K., YASUE, K. et coll. (1982) - Automatic control of biological denitrification process by use of redox potential. Mizu Shori Gijutsu, 23 (8), 689-95. (en japonais).
- VERSHININ, A.V., ROZANOV, A.G. (1983) - The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. Mar. Chem., 14 (1), 1-15.



SYNTHÈSE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES ET DES PERFORMANCES DES DEUX PILOTES  
AU COURS DE LEURS SIX MODES DE RÉGLAGE RESPECTIFS

Périodes	Pilote 1						Pilote 2					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Débits d'air moyens (l/h)	150	160	160	190	170	110	140	160	150	170	130	100
(O <sub>2</sub> ) max. dissous (mg/l)	4	3	4	5	4	2	0,5	0,3	0,8	1,5	0,1	0,1
Volume journalier d'eau traitée (l)	26,6	27,2	27,6	26,9	29,3	27,7	27,9	28,8	29,3	27	26,4	27,9
DCO eau brute (mg/l)	470	580	460	510	590	480	470	580	460	510	590	480
NKj eau brute (mg/l)	60	80	63	65	65	63	60	80	63	65	65	63
Charge en DCO (g/jour)	12,5	15,8	12,7	13,7	17,3	13,3	13,1	16,7	13,5	13,8	15,6	13,4
Charge en azote (g/jour)	1,6	2,18	1,74	1,75	1,90	1,74	1,67	2,30	1,84	1,75	1,71	1,76
Potentiel "haut" (mV/EHN)	485	435	455	445	420	320	395	350	385	405	335	295
Potentiel "bas" (mV/EHN)	230	235	215	205	140	40	245	250	225	235	160	90
Débit d'air/DCO (l/g)	96	81	100	111	79	66	86	77	89	98	67	60
(DCO) eau épurée (mg/l)	69	68	50	55	57	57	65	75	53	47	68	77
(NKj) eau épurée (mg/l)	4	12	4	4	7	25	9	20	8	5	17	34
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> eau épurée (mg/l)	2	7	2	2	4	22	7	15	5	2	13	29
N org eau épurée (mg/l)	2	5	2	2	3	3	2	5	3	3	4	5
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> eau épurée (mg/l)	20	20	30	23	4	0,5	10	7	14	8	2	1
Quantité d'azote assimilé (g/jour) (estimation)	0,25	0,32	0,25	0,27	0,35	0,27	0,26	0,33	0,27	0,28	0,31	0,27
Flux d'azote nitrifié (g/j)	1,24	1,54	1,38	1,37	1,35	0,78	1,16	1,39	1,34	1,34	0,95	0,54
Vitesse nitrif. mg/g MVS.h	1,85	2,25	2,05	2,0	2,0	-	-	2,05	2,0	2,0	-	-
Flux d'azote nitrifiable (g/j)	1,3	1,72	1,43	1,43	1,47	1,4	1,35	1,82	1,49	1,39	1,29	1,35
Rn (%)	96	89	96	96	92	56	86	76	90	96	73	40
Flux d'azote dénitrifié (g/j)	0,71	1	0,55	0,75	1,23	0,77	0,88	1,19	0,93	1,12	0,9	0,51
Rd (%)	57	65	40	55	91	99	76	86	70	84	95	95
Vitesse dénitrif. (mg/g MVS.h)	0,5	0,75	0,40	0,55	0,9	0,55	0,65	0,9	0,7	0,8	0,65	0,35

TABLEAU 1